

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masami TOMITA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: DRY TONER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY

Japan

APPLICATION NUMBER

2002-347478

MONTH/DAY/YEAR

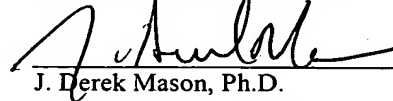
November 29, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



J. Derek Mason, Ph.D.

Registration No. 35,270

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月29日
Date of Application:

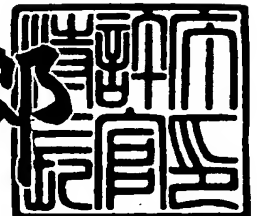
出願番号 特願2002-347478
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-347478]

出願人 株式会社リコー
Applicant(s):

2003年 7月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3053736

【書類名】 特許願

【整理番号】 0110064

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G .9/08

【発明の名称】 乾式トナー

【請求項の数】 14

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 富田 正実

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 南谷 俊樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 江本 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 八木 慎一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 山田 博

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

 【氏名】 渡邊 真弘

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県新城市川治字藤波13

 【氏名】 滝川 唯雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006747
【氏名又は名称】 株式会社リコー
【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100074505
【弁理士】
【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 乾式トナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー材料組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる乾式トナーであって、少なくとも、トナーバインダーとしての変性されたポリエステル (i) とカーボンブラックを含有し、該カーボンブラックのPHが7以下であり、該トナーの体積平均粒径 (D_v) が $3 \sim 7 \mu m$ であり、かつ個数平均粒径 (D_p) との比 (D_v/D_p) が $1.00 \sim 1.25$ であることを特徴とする乾式トナー。

【請求項2】 プレポリマーを含むトナー材料組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、変性されたポリエステルを生成させることを特徴とする請求項1に記載の乾式トナー。

【請求項3】 前記カーボンブラックを予め樹脂中に分散させたマスターバッチにして用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の乾式トナー。

【請求項4】 前記マスターバッチに用いる樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項3に記載の乾式トナー。

【請求項5】 トナーバインダーが、前記変性ポリエステル (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が $5/95 \sim 80/20$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項6】 前記変性されていないポリエステル (ii) の酸価が $1 \sim 15$ であることを特徴とする請求項5に記載の乾式トナー。

【請求項7】 前記変性されていないポリエステル (ii) のピーク分子量が $1000 \sim 30000$ であることを特徴とする請求項5又は6に記載の乾式トナー。

【請求項8】 前記変性されていないポリエステル (ii) のガラス転移点 (T_g) が $35 \sim 55^\circ C$ であることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項9】 前記トナーが紡錘形状であることを特徴とする請求項1～8

のいずれかに記載の乾式トナー。

【請求項 10】 前記トナーの紡錘形状が、短軸 r_2 と長軸 r_1 との比 (r_2 / r_1) が 0.5 ~ 0.8 で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比 (r_3 / r_2) が 0.7 ~ 1.0 であることを特徴とする請求項 9 に記載の乾式トナー。

【請求項 11】 請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の乾式トナーを含有することを特徴とする現像剤。

【請求項 12】 請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の乾式トナーを充填したことを特徴とするトナー容器。

【請求項 13】 請求項 11 に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 14】 請求項 11 に記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の乾式トナー、該トナーを含有する現像剤、該現像剤を使用する画像形成方法、画像形成装置に関する。更に詳しくは直接または間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター、及び普通紙ファックス等に使用される乾式トナー、現像剤及び画像形成方法、画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤、及びキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。

【0003】

(定着性の問題点)

これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱熔融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に熔融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に熔融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、複写機等の装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下でブロッキングしない耐熱保存性が必要である。

【0004】

(粒径、形状の問題点)

また、高品位、高画質の画像を得るためには、トナーの粒子径を小さくすることにより改良が図られているが、通常の混練、粉碎法による製造方法ではその粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。またその形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。

【0005】

さらに形成された画像の感光体から転写媒体や紙への転写プロセスも複雑になってきており、粉碎トナーのような不定形の形状による転写性の悪さから、転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。

【0006】

従って、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけの無い高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が図れ、廃棄トナーも無くなるというメリットも同時に有しているからである。このような不定形の形状効果の欠点を補うために種々の球状のトナー製造法が考案されている。

【0007】

上記問題点のうち、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性を両立させるものとして、①多官能のモノマーを用いて部分架橋せしめたポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特開昭57-109825号公報）、②ウレタン変性したポリエステルをトナーバインダーとして用いたもの（特公平7-101318号公報）などが提案されている。また、フルカラー用に熱ロールへのオイル塗布量を低減するものとして、③ポリエステル微粒子とワックス微粒子を造粒したもの（特開平7-56390号公報）が提案されている。

【0008】

さらに、小粒径化した場合の粉体流動性、転写性を改善するものとしては、④着色剤、極性樹脂および離型剤を含むビニル単量体組成物を水中に分散させた後、懸濁重合した重合トナー（特開平9-43909号公報）、⑤ポリエステル系樹脂からなるトナーを水中にて溶剤を用いて球形化したトナー（特開平9-34167号公報）が提案されている。

さらに⑥特開平11-133666号公報（特許文献1）には、ウレア結合で変性されたポリエステル樹脂を用いた略球形の乾式トナーが開示されている。

【0009】

しかし、①～③に開示されているトナーは、いずれも粉体流動性、転写性が不十分であり、小粒径化して高画質化できるものではない。さらに、①および②に開示されているトナーは、耐熱保存性と低温定着性の両立がまだ不十分であるとともに、フルカラー用には光沢性が発現しないため使用できるものではない。ま

た、③に開示されているトナーは低温定着性が不十分であるとともに、オイルレス定着におけるホットオフセット性が満足できるものではない。さらに、④および⑤に開示されているトナーは粉体流動性、転写性の改善効果は見られるものの、④に開示されているトナーは、低温定着性が不十分であり、定着に必要なエネルギーが多くなる問題点がある。特にフルカラー用のトナーではこの問題が顕著である。⑤に開示されているトナーは、低温定着性ではより優れるものの、耐ホットオフセット性が不十分であり、フルカラー用において熱ロールへのオイル塗布を不用にできるものではない。

さらにまた、⑥に開示されているトナーはウレア結合によって伸長されたポリエステルを用いることによってトナーの粘弾性を適宜調節でき、フルカラートナーとしての適正な光沢性と離型性を両立することができる点で優れていた。特に定着ローラーが使用中に電荷を帯び、転写媒体上の未定着画像上のトナーが静電的に散ったり、定着ローラーに付着してしまう、いわゆる静電オフセットは、ウレア結合成分の正帯電性とポリエステル樹脂自身の弱負帯電性の中和により緩和することができた。しかし以上のような利点はあるものの、実際に使用する際には、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生しやすくなり、いわゆるトナーとしての寿命が短いといった課題が残されている。

【0010】

【特許文献1】

特開平11-133666号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、小粒径トナーとした場合、電気抵抗が高く、粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた、トナーとして寿命の長い乾式トナー、該乾式トナーを含有する現像剤、

該乾式トナーを充填したトナー容器、該現像剤を用いる画像形成方法及び画像形成装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明によれば、

(1) トナー材料組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる乾式トナーであって、少なくとも、トナーバインダーとしての変性されたポリエステル (i) とカーボンブラックを含有し、該カーボンブラックの PH が 7 以下であり、該トナーの体積平均粒径 (D_v) が $3 \sim 7 \mu m$ であり、かつ個数平均粒径 (D_p) との比 (D_v/D_p) が $1.00 \sim 1.25$ であることを特徴とする乾式トナーが提供される。

(2) プレポリマーを含むトナー材料組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散する工程中に、変性されたポリエステルを生成させることを特徴とする前記 (1) に記載の乾式トナーが提供される。

(3) 前記カーボンブラックを予め樹脂中に分散させたマスターバッチにして用いることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の乾式トナーが提供される。

(4) 前記マスターバッチに用いる樹脂がポリエステル樹脂であることを特徴とする前記 (3) に記載の乾式トナーが提供される。

(5) トナーバインダーが、前記変性ポリエステル (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) を含有し、(i) と (ii) の重量比が $5/95 \sim 80/20$ であることを特徴とする前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

(6) 前記変性されていないポリエステル (ii) の酸価が $1 \sim 15$ であることを特徴とする前記 (5) に記載の乾式トナーが提供される。

(7) 前記変性されていないポリエステル (ii) のピーク分子量が $1000 \sim 30000$ であることを特徴とする前記 (5) 又は (6) に記載の乾式トナーが提供される。

(8) 前記変性されていないポリエステル (ii) のガラス転移点 (T_g) が $35 \sim 55^\circ C$ であることを特徴とする前記 (5) ～ (7) のいずれかに記載の乾式ト

ナーが提供される。

(9) 前記トナーが紡錘形状であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の乾式トナーが提供される。

(10) 前記トナーの紡錘形状が、短軸 r_2 と長軸 r_1 との比(r_2/r_1)が $0.5 \sim 0.8$ で、厚さ r_3 と短軸 r_2 との比(r_3/r_2)が $0.7 \sim 1.0$ であることを特徴とする前記(9)に記載の乾式トナーが提供される。

(11) 前記(1)～(10)のいずれかに記載の乾式トナーを含有することを特徴とする現像剤が提供される。

(12) 前記(1)～(10)のいずれかに記載の乾式トナーを充填したことを特徴とするトナー容器が提供される。

(13) 前記(11)に記載の現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法が提供される。

(14) 前記(11)に記載の現像剤を装填したことを特徴とする画像形成装置が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

本発明において、トナー材料組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる乾式トナーであって、少なくとも、変性されたポリエステル(i)とカーボンブラックを含有し、カーボンブラックのPHが7以下、好ましくは2～6であり、該トナーの体積平均粒径(D_v)が $3 \sim 7 \mu m$ であり、個数平均粒径(D_p)との比(D_v/D_p)が $1.00 \sim 1.25$ 、好ましくは $1.05 \sim 1.25$ であることを特徴とする乾式トナーを用いることにより、電気抵抗が高く、粉体流動性、転写性に優れるとともに耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れる。

更に二成分現像剤として用いた場合においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナーの粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変

動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られる。

【0014】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤として用いた場合には現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、また一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象はトナーの粒子径が本発明の範囲よりも小さい場合と共に、微粉の含有率が多いトナーにおいても同様である。

【0015】

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.25よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.05より小さい場合、特に1.00より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、該比が1.05未満、特に1.00未満のものを得るためには歩留まりが非常に悪く、コスト的に問題があることが明らかとなった。

【0016】

また、本発明の工法であるトナー材料組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散してトナーを得る場合には、粒径が小さくかつ粒径分布がシャープになる事が明らかであるが、その反面、混練・粉碎により作成するトナーに比べトナー中の顔料、特にカーボンブラックのトナー中での分散が不十分である。これを解決するために検討した結果、有機溶剤中にカーボンブラックを分散させ、カーボンブラックの分散性を良好なものにする為に、PH7以下、好ま

しくはPH2～6のカーボンブラックの使用が重要である事が分かった。これにより、電気抵抗が高く、粉体流動性、転写性に優れるトナーが得られる事が明らかになった。

【0017】

また、このカーボンブラックを予め樹脂中に分散させておく、いわゆるマスターバッチとして用いることで、よりカーボンブラックのトナー中での分散が良好なものとなる。

また、このマスターバッチに用いられる樹脂に、ポリエステル樹脂を用いることで、よりカーボンブラックのトナー中での分散が良好なものとなることが明らかになった。

【0018】

本発明において好適な乾式トナーについて説明する。

本発明の乾式トナーは、紡錘形状であることが好ましい。

トナー形状が一定しない不定形、又は扁平形状では粉体流動性が悪いことから、次のような課題を持つ。摩擦帯電が円滑に行えないことから地肌汚れ等の問題が発生しやすい。微小な潜像ドットを現像する際には、緻密で均一なトナー配置をとりにくいことから、ドット再現性に劣る。静電転写方式では、電気力線の影響を受けにくく、転写効率が劣る。

トナーが真球に近い場合、粉体流動性が良すぎて、外力に対して過度に作用してしまうことから、現像及び転写の際に、ドットの外側にトナー粒子が飛び散りやすいといった問題がある。また、球形トナーでは、感光体上で転がりやすいために、感光体とクリーニング部材との間に潜り込みクリーニング不良となることが多いという問題点がある。

【0019】

本発明の紡錘形状のトナーは、粉体流動性が適度に調節されているために、摩擦帯電が円滑に行われて地肌汚れを発生させることがなく、微小な潜像ドットに対して整然と現像され、その後、効率よく転写されてドット再現性に優れる。更に、その際の飛び散りに対しては、粉体流動性が適度にブレーキをかけて飛び散りを防いでいる。紡錘形状のトナーは球形トナーに比べて、転がる軸が限られて

いることから、クリーニング部材の下に潜り込むようなクリーニング不良が発生しにくい。

【0020】

トナー形状を図1(a)及び(b)に基づいて説明する。

本発明の紡錘形状のトナーは、短軸と長軸との比(r_2/r_1)が0.5~0.8で、厚さと短軸との比(r_3/r_2)が0.7~1.0で表される紡錘形状であることが好ましい。短軸と長軸との比(r_2/r_1)が0.5未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性及び転写効率が劣るために高品位な画質が得られなくなる。一方短軸と長軸との比(r_2/r_1)が0.8を越えると、球形に近づくために、低温低湿の環境下では特にクリーニング不良が発生することがある。

また、厚さと短軸との比(r_3/r_2)が0.7未満では、扁平形状に近く、不定形トナーのように飛び散りは少ないが、球形トナーのような高転写率は得られない。特に、厚さと短軸との比(r_3/r_2)が1.0では、長軸を回転軸とする回転体となる。これに近い紡錘形状にすることで不定形・扁平形状でもなく真球状でもない形状であって、双方の形状が有する摩擦帯電性、ドット再現性、転写効率、飛び散りの防止性、クリーニング性の全てを満足させる形状となる。

なお、 r_1 、 r_2 、 r_3 は、走査型電子顕微鏡(SEM)で、視野の角度を変えて写真を撮り、観察しながら測定した。

【0021】

(変性されたポリエステル)

本発明の乾式トナーのバインダーとして用いる変性されたポリエステルとは、ポリエステル樹脂中に酸、アルコールのモノマーユニットに含まれる官能基とエステル結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した状態のものをさす。

例えば、ポリエステル末端をエステル結合以外のもので反応させたもの。具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し、活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性したり伸長反応させたものも含まれる。

さらに活性水素基が複数存在する化合物であればポリエステル末端同士を結合させたものも含まれる（ウレア変性ポリエステル、ウレタン変性ポリエステルなど）。

また、ポリエステル主鎖中に二重結合などの反応性基を導入し、そこからラジカル重合を起こして側鎖に炭素-炭素結合のグラフト成分を導入したり二重結合同士を橋かけしたのものも含まれる（スチレン変性、アクリル変性ポリエステルなど）。

また、ポリエステルの主鎖中に構成の異なる樹脂成分を共重合させたり末端のカルボキシル基や水酸基と反応させたもの。例えば末端がカルボキシル基、水酸基、エポキシ基、メルカプト基によって変性されたシリコーン樹脂と共重合させたものも含まれる（シリコーン変性ポリエステルなど）。

以下具体的に説明する。

【0022】

（ポリスチレン変性ポリエステルの合成例）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 200 部およびフマル酸 70 部、ジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、160℃ まで冷却して、これに 32 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、80℃ まで冷却し、酢酸エチル中にてスチレン 200 部、過酸化ベンゾイル 1 部、ジメチルアニリン 0.5 部を加えて 2 時間反応を行い、酢酸エチルを蒸留除去し、重量平均分子量 92000 のポリスチレングラフト変性ポリエステル (i) を得た。

【0023】

（ウレア変性ポリエステル）

ウレア変性されたポリエステル (i) としては、例えばイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) としては、ポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート (3) と反応させた物などが挙げられる。

。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基（アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基）、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

【0024】

ポリオール（1）としては、ジオール（1-1）および3価以上のポリオール（1-2）が挙げられ、（1-1）単独、または（1-1）と少量の（1-2）の混合物が好ましい。ジオール（1-1）としては、アルキレングリコール（エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど）；アルキレンエーテルグリコール（ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；脂環式ジオール（1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど）；ビスフェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど）；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール（1-2）としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール（グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）；3価以上のフェノール類（トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど）；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0025】

ポリカルボン酸（2）としては、ジカルボン酸（2-1）および3価以上のポリカルボン酸（2-2）が挙げられ、（2-1）単独、および（2-1）と少量

の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルケレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

【0026】

ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比 $[OH] / [COOH]$ として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

【0027】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート(α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

【0028】

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比 $[NCO] / [OH]$ として、

通常 $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。[NCO] / [OH] が 5 を超えると低温定着性が悪化する。[NCO] のモル比が 1 未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0029】

末端にイソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート (3) 構成成分の含有量は、通常 0.5 ~ 40 重量%、好ましくは 1 ~ 30 重量%、さらに好ましくは 2 ~ 20 重量% である。0.5 重量% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40 重量% を超えると低温定着性が悪化する。

【0030】

イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中の 1 分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1.5 ~ 3 個、さらに好ましくは、平均 1.8 ~ 2.5 個である。1 分子あたり 1 個未満では、変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0031】

アミン類 (B) としては、ジアミン (B1)、3 価以上のポリアミン (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、および B1 ~ B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。ジアミン (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3 価以上のポリアミン (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノ

カプロン酸などが挙げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの（B6）としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類（B）のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

【0032】

さらに、必要により伸長停止剤を用いて変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

【0033】

アミン類（B）の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー（A）中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類（B）中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ が2を超えたり $1/2$ 未満では、ウレア変性ポリエステル（i）の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0034】

本発明においては、変性されたポリエステル（i）中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 $100/0 \sim 10/90$ であり、好ましくは $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$ である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0035】

本発明の変性ポリエステル（i）は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。変性ポリエステル（i）の重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル（ii）を用いる場合は特に限定されるものでは

なく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。(i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常 20000 以下、好ましくは 1000~10000、さらに好ましくは 2000~8000 である。20000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0036】

(未変性ポリエステル)

本発明においては、前記変性されたポリエステル (i) 単独使用だけでなく、この (i) と共に、変性されていないポリエステル (ii) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(ii) を併用することで、低温定着性が向上し、単独使用より好ましい。(ii) としては、前記 (i) のポリエステル成分と同様なポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも (i) と同様である。(i) と (ii) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i) のポリエステル成分と (ii) は類似の組成が好ましい。

【0037】

(ii) を含有させる場合の (i) と (ii) の重量比は、通常 5/95~80/20、好ましくは 5/95~30/70、さらに好ましくは 5/95~25/75、特に好ましくは 7/93~20/80 である。(i) の重量比が 5% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0038】

(ii) のピーク分子量は、通常 1000~30000、好ましくは 1500~10000、さらに好ましくは 2000~8000 である。1000 未満では耐熱保存性が悪化し、10000 を超えると低温定着性が悪化する。(ii) の水酸基価は 5 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 10~120、特に好ましくは 20~80 である。5 未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii) の酸価は通常 1~30、好ましくは 5~20、より好ましくは 1~15 である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

【0039】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点 (T_g) は通常 $50 \sim 70$ °C、好ましくは $55 \sim 65$ °C である。 50 °C 未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、 70 °C を超えると低温定着性が不十分となる。また変性されていないポリエステル (ii) のガラス転移点 (T_g) は $35 \sim 55$ °C であることが好ましい。該未変性ポリエステル (ii) のガラス転移点 (T_g) が上記範囲外であると、 35 °C 未満の場合には、高温保管時にトナーがブロッキングされることがあり、 55 °C よりも高い場合には、定着性が不十分になり、定着下限温度が上昇することがある。

変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0040】

トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数 20 Hz において 10000 dyne/cm^2 となる温度 ($T_{G'}$) が、通常 100 °C 以上、好ましくは $110 \sim 200$ °C である。 100 °C 未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 (T_η) が、通常 180 °C 以下、好ましくは $90 \sim 160$ °C である。 180 °C を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T_η より高いことが好ましい。言い換えると $T_{G'}$ と T_η の差 ($T_{G'} - T_\eta$) は 0 °C 以上が好ましい。さらに好ましくは 10 °C 以上であり、特に好ましくは 20 °C 以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_η と T_g の差は $0 \sim 100$ °C が好ましい。さらに好ましくは $10 \sim 90$ °C であり、特に好ましくは $20 \sim 80$ °C である。

【0041】

(離型剤)

また、本発明のトナーには、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含ませることもできる。本発明においてワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス (ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワ

ックスなど) ; 長鎖炭化水素 (パラフィンワックス、サゾールワックスなど) ; カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル (カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど) ; ポリアルカノールエステル (トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど) ; ポリアルカン酸アミド (エチレンジアミンジベヘニルアミドなど) ; ポリアルキルアミド (トリメリット酸トリステアリルアミドなど) ; およびジアルキルケトン (ジステアリルケトンなど) などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常 40 ~ 160℃であり、好ましくは 50 ~ 120℃、さらに好ましくは 60 ~ 90℃である。融点が 40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より 20℃高い温度での測定値として、5 ~ 1000 cps が好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 100 cps である。1000 cps を超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。

トナー中のワックスの含有量は通常 0 ~ 40 重量%であり、好ましくは 3 ~ 30 重量%である。

【0042】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩 (フッ素変性 4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩

等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン 03、第四級アンモニウム塩のボントロン P-51、含金属アゾ染料のボントロン S-34、オキシナフトエ酸系金属錯体の E-82、サリチル酸系金属錯体の E-84、フェノール系縮合物の E-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体の TP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ PSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルー PR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体である LR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0043】

本発明において帯電制御剤の使用量は、トナーバインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはトナーバインダー樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5 重量部の範囲がよい。10 重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練する事もできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0044】

(外添剤)

本発明で得られた着色粒子（トナー母体粒子）の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu\sim 500\text{ m}\mu$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの

0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0045】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

【0046】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0047】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤を添加してもよく、該クリーニング向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01～1 μm のものが好ましい。

【0048】

(製造方法)

本発明の乾式トナーの製法を例示する。トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。

ポリオール（１）とポリカルボン酸（２）を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、 $150\sim 280^{\circ}\text{C}$ に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで $40\sim 140^{\circ}\text{C}$ にて、これにポリイソシアネート（３）を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー（Ａ）を得る。さらに（Ａ）にアミン類（Ｂ）を $0\sim 140^{\circ}\text{C}$ にて反応させ、変性されたポリエステル（i）を得る。（３）を反応させる際、および（Ａ）と（Ｂ）を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤（トルエン、キシレンなど）；ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）；エステル類（酢酸エチルなど）；アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）およびエーテル類（テトラヒドロフランなど）などのイソシアネート（３）に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル（ii）を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で（ii）を製造し、これを前記（i）の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

【0049】

乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

（溶融混練粉碎法）

変性ポリエステル樹脂（i）を含むトナーバインダー樹脂、帯電制御剤および顔料などのトナー成分を機械的に混合する。この混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。

この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、トナーバインダー樹

脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

【0050】

以上の熔融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉碎する。この粉碎工程においては、まず粗粉碎し、次いで微粉碎することが好ましい。この際ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉碎したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉碎する方式が好ましく用いられる。

【0051】

この粉碎工程が終了した後に、粉碎物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の現像剤を製造する。

【0052】

また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。

外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0053】

得られたトナーを球形化するにはトナーバインダー、着色剤からなるトナー材料を熔融混練後、微粉碎したものをハイブリタイザー、メカノフュージョンなどを用いて機械的に球形化する方法や、いわゆるスプレードライ法と呼ばれるトナー材料をトナーバインダーが可溶な溶剤に溶解分散後、スプレードライ装置を用いて脱溶剤して球形トナーを得る方法。また、水系媒体中で加熱することにより球形化する方法などが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0054】

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

【0055】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体を、（B）と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造した変性ポリエステル（i）を用いても良い。水系媒体中で変性されたポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中に変性されたポリエステル（i）やプレポリマー（A）からなるトナー原材料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物（以下トナー原料と呼ぶ）である着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、帯電制御剤、未変性ポリエステル樹脂（ii）などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原材料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、帯電制御剤などの他のトナー原材料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0056】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ （加圧下）、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。高温なほうが、

変性されたポリエステル (i) やプレポリマー (A) からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0057】

変性されたポリエステル (i) やプレポリマー (A) を含むトナー材料組成物 100 重量部に対する水系媒体の使用量は、通常 50～2000 重量部、好ましくは 100～1000 重量部である。50 重量部未満ではトナー材料組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000 重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0058】

トナー材料組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ (アミノエチル) グリシン、ジ (オクチルアミノエチル) グリシンや N-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0059】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数 2～10 のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸グルタミン酸ジナトリウム、3- [オメガフルオロアルキル (C6～C11) オキシ] -1-アルキル (C3～C4) スルホン酸ナトリウム、3- [オメガフルオロアルカノイル (

C6～C8) -N-エチルアミノ] -1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル (C11～C20) カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C7～C13) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C4～C12) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6～C10) -N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C6～C16) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0060】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

【0061】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121 (旭硝子社製)、フロラードFC-135 (住友3M社製)、ユニダインDS-202 (ダイキン工業社製)、メガファックF-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップEF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

【0062】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0063】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピル

ルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0064】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0065】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0066】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0067】

さらに、トナー材料組成物の粘度を低くするために、変性ポリエステル (i) や (A) が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジ

クロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。

プレポリマー (A) 100 重量部に対する溶剤の使用量は、通常 0～300 重量部、好ましくは 0～100 重量部、さらに好ましくは 25～70 重量部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0068】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常 10 分～40 時間、好ましくは 2～24 時間である。反応温度は、通常 0～150℃、好ましくは 40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0069】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

【0070】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

【0071】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア－圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0072】

（二成分用キャリア）

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。

また、キャリア表面を被覆してもよく、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル

樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0073】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー、或いは非磁性トナーとしても用いることができる。

【0074】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0075】

実施例 1

(トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 276 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230°C で 8 時間反応し、さらに $10\sim 15\text{ mmHg}$ の減圧で 5 時間反応した後、 160°C まで冷却して、これに 32 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、 80°C まで冷却し、酢酸エチル中にイソフォロンジイソシアネート 188 部と 2 時間反応を行いイソシアネート含有プレポリマー (1) を得た。次いでプレポリマー (1) 267 部とイソホロンジアミン 14 部を 50°C で 2 時間反応させ、重量平均分子量 64000 のウレア変性ポリエステル (1) を得た。上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、テレフタル酸 276 部を常圧下、 230°C で 8 時間

重縮合し、次いで10～15 mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量5000の変性されていないポリエステル(a)を得た。ウレア変性ポリエステル(1)200部と変性されていないポリエステル(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(1)の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(1)を単離した。Tgは62℃で酸価は10であった。

(トナーの作成)

ビーカー内に前記のトナーバインダー(1)の酢酸エチル/MEK溶液240部、ペンタエリスリトールテトラベヘネート(融点81℃、熔融粘度25 cps)20部、PH4.5のカーボンブラック10部を入れ、60℃にてTK式ホモミキサーで12000 rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させた。ビーカー内にイオン交換水706部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(日本化学工業(株)製スーパタイト10)294部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで60℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12000 rpmに攪拌しながら、上記トナー材料溶液を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃まで昇温して溶剤を除去し、濾別、洗浄、乾燥した後、風力分級し、トナー母体粒子を得た。体積平均粒径(Dv)は6.1 μm、個数平均粒径(Dp)は5.2 μmで、Dv/Dpは1.17、体積固有抵抗は10.6(Log Ω cm)であった。ついで、トナー母体粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、本発明のトナー(1)を得た。評価結果を表1に示す。

【0076】

実施例2

(トナーバインダーの合成)

実施例1と同様にして、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物334部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物334部イソフタル酸274部および無水トリメリット酸20部を重縮合した後、イソホロンジイソシアネート154部を反応させプレポリマー(2)を得た。次いでプレポリマ

ー (2) 213部とイソホロンジアミン9.5部およびジブチルアミン0.5部を実施例1と同様に反応し、重量平均分子量79000のウレア変性ポリエステル(2)を得た。ウレア変性ポリエステル(2)200部と変性されていないポリエステル(a)800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー(2)の酢酸エチル溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー(2)を単離した。ピーク分子量は5000、T_gは62℃、酸価は10であった。

(トナーの作成)

溶解温度および分散温度を50℃に変える以外は実施例1と同様にし、本発明のトナー(2)を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径(D_v)は5.4μm、個数平均粒径(D_p)は4.6μmで、D_v/D_pは1.17であった。評価結果を表1に示す。

【0077】

比較例1

(トナーバインダーの合成)

実施例1と同じものを使用。

(トナーの作成)

実施例1のカーボンブラックの代わりに、PH8.5のカーボンブラックを用いた以外は、実施例1と同様にトナー化し、体積平均粒径6μmの比較トナー(1)を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径(D_v)は6.2μm、個数平均粒径(D_p)は5.1μmで、D_v/D_pは1.22であった。評価結果を表1に示す。

【0078】

【表1】

トナーNo.	粉体流動性	定着下限温度	HOT	体積固有抵抗	帯電量(-μc/g)	
					初期	3万枚プリント後
実施例1	0.41	135℃	220℃	10.7	22	20
実施例2	0.40	145℃	230℃以上	10.8	21	19
比較例1	0.39	130℃	220℃	9.6	16	8

【0079】

実施例 3

(トナーバインダーの作成)

ウレア変性ポリエステル (1) を 30 部と変性されていないポリエステル (a) 970 部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (3) の酢酸エチル/MEK 溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (3) を単離した。ピーク分子量は 5000、T_g は 62℃、酸価は 10 であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー (1) をトナーバインダー (3) に変える以外は実施例 1 と同様にし、カーボンブラックの添加量を 8 部に変える以外は実施例 2 と同様に本発明のトナー (3) を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径 (D_v) は 5.7 μm、個数平均粒径 (D_p) は 4.8 μm で、D_v/D_p は 1.19 であった。評価結果を表 2 に示す。

【0080】

実施例 4

(トナーバインダーの合成)

ウレア変性ポリエステル (1) を 500 部と変性されていないポリエステル (a) 500 部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (4) の酢酸エチル/MEK 溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (4) を単離した。ピーク分子量は 5000、T_g は 62℃、酸価は 10 であった。

(トナーの作成)

実施例 1 のトナーバインダー (1) をトナーバインダー (4) に変え、カーボンブラック添加量を 8 部に変えてトナー材料として用いる以外は実施例 1 と同様にし、本発明のトナー (4) を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径 (D_v) は 6.5 μm、個数平均粒径 (D_p) は 5.5 μm で、D_v/D_p は 1.18 であった。評価結果を表 2 に示す。

【0081】

比較例 2

(トナーバインダーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 343 部、イソフタル酸 166 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、80℃ まで冷却し、トルエン中にてトルエンジソシアネート 14 部を入れ 110℃ で 5 時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量 98000 のウレタン変性ポリエステルを得た。ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 363 部、イソフタル酸 166 部を実施例 1 と同様に重縮合し、ピーク分子量 3800、酸価 7 の変性されていないポリエステルを得た。上記ウレタン変性ポリエステル 350 部と変性されていないポリエステル 650 部をトルエンに溶解、混合後、脱溶剤し、比較トナーバインダー (2) を得た。

比較トナーバインダー (2) の T_g は 58℃ であった。

(トナーの作成)

比較トナーバインダー (2) 100 部、PH 6.0 のカーボンブラック 8 部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサーを用いて予備混合した後、連続式混練機で混練した。ついでジェット粉砕機微粉砕した後、気流分級機で分級し、トナー粒子を得た。ついで、トナー粒子 100 部に疎水性シリカ 0.5 部と、疎水化酸化チタン 0.5 部をヘンシェルミキサーにて混合して比較トナー (2) を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径 (D_v) は 7.0 μm、個数平均粒径 (D_p) は 5.2 μm で、D_v/D_p は 1.35 であった。評価結果を表 2 に示す。

【0082】

【表 2】

トナー No.	粉体流動性	定着下限温度	HOT	体積固有抵抗	帯電量 (μc/g)	
					初期	3 万枚プリント後
実施例 3	0.41	120℃	230℃	11.2	20	18
実施例 4	0.42	120℃	230℃	11.1	21	19
比較例 2	0.30	130℃	220℃	11.2	19	10

【0083】

実施例 5

(トナーバインダーの作成)

ウレア変性ポリエステル (1) を 750 部と変性されていないポリエステル (a) 250 部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (5) の酢酸エチル/MEK 溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (5) を単離した。ピーク分子量は 5000、 T_g は 62℃、酸価は 10 であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー (1) をトナーバインダー (5) に変える以外は実施例 1 と同様にし、トナー母体粒子の体積平均粒径 (D_v) は 4.4 μm 、個数平均粒径 (D_p) は 3.6 μm で、 D_v/D_p は 1.22 であった。評価結果を表 3 に示す。

【0084】

実施例 6

(トナーバインダーの作成)

ウレア変性ポリエステル (1) を 850 部と変性されていないポリエステル (a) 150 部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (6) の酢酸エチル/MEK 溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (6) を単離した。ピーク分子量は 5000、 T_g は 62℃、酸価は 10 であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー (1) をトナーバインダー (6) に変える以外は実施例 1 と同様にし、本発明のトナー (6) を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径 (D_v) は 5.8 μm 、個数平均粒径 (D_p) は 4.8 μm で、 D_v/D_p は 1.21 であった。評価結果を表 3 に示す。

【0085】

比較例 3

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 354 部およびテレフタル酸 166 部をジブチルチンオキサイド 2 部を触媒として重縮合し、ピーク分子量 12,000 の比較トナーバインダー (3) を得た。T_g は 62℃、酸価は 10 であった。

(トナーの製造例)

ビーカー内に前記の比較トナーバインダー (3) 100 部、酢酸エチル 200 部、PH 7.5 のカーボンブラック 10 部を入れ、50℃にて TK 式ホモミキサーで 12000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させ、比較トナー材料溶液を得た。次いで実施例 5 と同様にトナー化し、比較トナー (3) を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径 (D_v) は 6.5 μm、個数平均粒径 (D_p) は 5.1 μm で、D_v/D_p は 1.27 あった。評価結果を表 3 に示す。

【0086】

【表 3】

トナー No.	粉体流動性	定着下限温度	HOT	体積固有抵抗	帯電量 (-μc/g)	
					初期	3 万枚プリント後
実施例 5	0.41	150℃	230℃	10.9	20	19
実施例 6	0.42	145℃	230℃	10.8	22	18
比較例 3	0.31	130℃	160℃	10.7	20	10

【0087】

実施例 7

(トナーバインダーの合成)

ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、テレフタル酸 276 部を常圧下、230℃で 2 時間重縮合し、次いで 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応して、ピーク分子量 800 の変性されていないポリエステル (b) を得た。ウレア変性ポリエステル (1) 200 部と変性されていないポリエステル (b) 800 部を酢酸エチル/MEK (1/1) 混合溶剤 2000 部に溶解、混合し、トナーバインダー (7) の酢酸エチル/MEK 溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー (7) を単離した。T_g は 45℃であった。

(トナーの作成)

トナーバインダー (1) をトナーバインダー (7) に変える以外は実施例 1 と

同様にし、トナー（7）を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径（ D_v ）は6.4 μm 、個数平均粒径（ D_p ）は5.4 μm で、 D_v/D_p は1.19であった。評価結果を表4に示す。

【0088】

実施例8

（トナーバインダーの合成）

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で4時間重縮合し、次いで10～15 mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量2000の変性されていないポリエステル（c）を得た。ウレア変性ポリエステル（1）200部と変性されていないポリエステル（c）800部を酢酸エチル/MEK（1/1）混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー（8）の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー（8）を単離した。T_gは52℃であった。

（トナーの作成）

トナーバインダー（1）をトナーバインダー（8）に変える以外は実施例1と同様にし、トナー（8）を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径（ D_v ）は5.6 μm 、個数平均粒径（ D_p ）は4.9 μm で、 D_v/D_p は1.14であった。評価結果を表4に示す。

【0089】

実施例9

（トナーバインダーの合成）

ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸276部を常圧下、230℃で10時間重縮合し、次いで10～15 mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量30000の変性されていないポリエステル（d）を得た。ウレア変性ポリエステル（1）200部と変性されていないポリエステル（d）800部を酢酸エチル/MEK（1/1）混合溶剤2000部に溶解、混合し、トナーバインダー（9）の酢酸エチル/MEK溶液を得た。一部減圧乾燥し、トナーバインダー（9）を単離した。T_gは69℃であった。

（トナーの作成）

トナーバインダー (1) をトナーバインダー (9) に変える以外は実施例 1 と同様にし、トナー (9) を得た。トナー母体粒子の体積平均粒径 (D_v) は $6.7 \mu\text{m}$ 、個数平均粒径 (D_p) は $6.2 \mu\text{m}$ で、 D_v/D_p は 1.08 であった。評価結果を表 4 に示す。

【0090】

【表 4】

トナー No.	粉体流動性	定着下限温度	HOT	体積固有抵抗	帯電量 ($-\mu\text{C/g}$)	
					初期	3 万枚プリント後
実施例 7	0.40	140°C	220°C	10.8	23	21
実施例 8	0.40	150°C	230°C	10.7	21	19
実施例 9	0.36	150°C	230°C	10.9	25	26

【0091】

[特性評価方法]

<トナー粒径>

トナーの粒径 (体積平均粒径、個数平均粒径) は、コールターエレクトロニクス社製のコールターカウンターモデル TA-II にて測定した。

<粉体流動性>

ホソカワミクロン製パウダーテスターを用いてかさ密度を測定した。流動性の良好なトナーほど、かさ密度は大きい。

<帯電量>

作成したトナー 5 重量部と、以下記載のキャリア 95 重量部を、ブレンダーで 10 分間混合し、現像剤を作成する。

(キャリア)

芯材：平均粒径 $50 \mu\text{m}$ の球形フェライト粒子

コート材構成材料：アミノシラン系カップリング材を分散したシリコーン樹脂
アミノシラン系カップリング材とシリコーン樹脂をトルエンに分散させ、分散液を調整後、加温状態にて芯材にスプレーコートし、焼成、冷却後、平均コート樹脂膜厚み $0.2 \mu\text{m}$ のもの。

現像剤の帯電量は、ブローオフ法により、エレクトロメーターを使用して測定した。本現像剤を、リコー製プリテール 650 機に搭載し、更に、3 万枚のプリ

ント後の現像剤の帯電量を測定した。

帯電量の適正值は、トナーの十分な現像性を得る事と逆帯電トナーによる地汚れを防止する為に、絶対値で15～25 ($\mu\text{c/g}$) 程度である。

<ホットオフセット発生温度 (HOT)>

市販カラー複写機 (PRETER 550; リコー製) の定着装置を用いて定着評価し、定着画像へのホットオフセットの有無を目視評価した。ホットオフセットが発生した定着ロール温度をもってホットオフセット発生温度とした。

<定着下限温度>

定着ローラーとしてテフロンローラーを使用した (株) リコー製複写機 MF-200 の定着部を改造した装置を用いて、これにリコー製のタイプ 6200 紙をセットし複写テストを行った。定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

<体積固有抵抗値>

(1) トナー粒子粉末3 (g) を、前川テストイング (株) の電動プレス機にて直径4 cmの円柱状に6 t/cm²、1分間プレスしたペレットを作成した。

(2) 次に、このペレットをTR-10C型誘電体損測定器 (安藤電気 (製)) にセッティングし、体積固有抵抗を測定した。

[測定条件]

周波数: 1 KHz

RATIO: $1 \times 1 / 10^9$

【数1】

$$\text{体積固有抵抗} [\log (\Omega\text{cm})] = \log \frac{A \times 100}{\text{RATIO} \times (R - R_0) \times t}$$

t (mm) : サンプルの厚み

A (cm²) : 実効電極面積

R₀ (S) : ゼロ調時のコンダクタンス

R (S) : 測定時のコンダクタンス

【0092】

【発明の効果】

本発明により、小粒径で、電気抵抗が高く、粉体流動性、転写性、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナーを提供することができる。

また、本発明により、上記乾式トナーを含有する一成分及び二成分現像剤、上記乾式トナーを充填したトナー容器、該現像剤を用いる画像形成方法、及び該現像剤を装填した画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

トナー形状を説明するための図である。

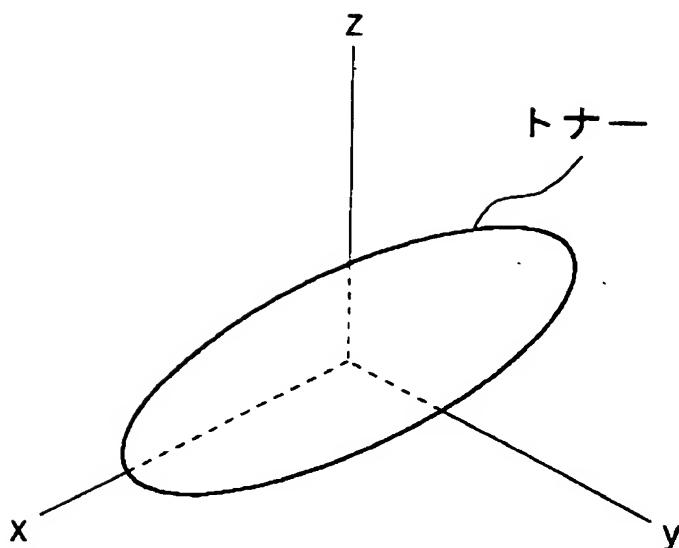
【符号の説明】

- r 1 トナーの長軸
- r 2 トナーの短軸
- r 3 トナーの厚さ

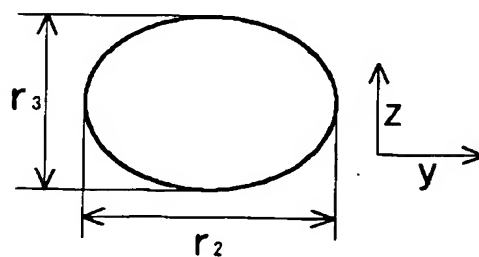
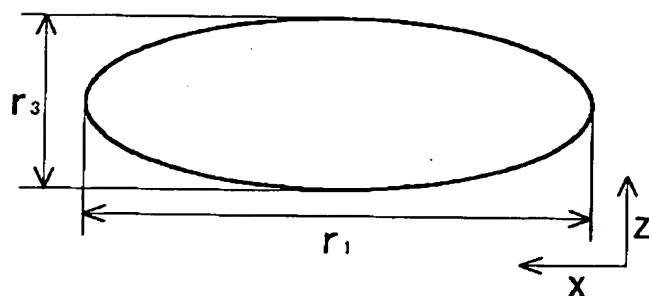
【書類名】 図面

【図 1】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 小粒径で、電気抵抗が高く、粉体流動性、転写性、耐熱保存性、低温定着性、及び耐ホットオフセット性に優れた乾式トナー、該トナーを含有する現像剤、該トナーを充填したトナー容器、該現像剤を用いる画像形成方法及び画像形成装置を提供する。

【解決手段】 トナー材料組成物を、有機溶剤に溶解／又は分散させ、水系媒体中で分散して得られる乾式トナーであって、少なくとも、トナーバインダーとしての変性されたポリエステル (i) とカーボンブラックを含有し、該カーボンブラックのPHが7以下であり、該トナーの体積平均粒径 (D_v) が $3 \sim 7 \mu m$ であり、かつ個数平均粒径 (D_p) との比 (D_v/D_p) が $1.00 \sim 1.25$ であることを特徴とする乾式トナー。

【選択図】 なし

特願 2002-347478

出願人履歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー
2. 変更年月日 2002年 5月17日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー